

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-279264

(43)公開日 平成9年(1997)10月28日

(51)Int.Cl.⁶
C 22 B 11/00
3/20

識別記号

府内整理番号

F I
C 22 B 11/04
3/00

技術表示箇所

H

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全5頁)

(21)出願番号 特願平8-87801

(22)出願日 平成8年(1996)4月10日

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社
東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72)発明者 岡田 智
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社総合研究所内

(72)発明者 持田 裕美
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 大家 邦久 (外1名)

(54)【発明の名称】 貴金属の連続抽出方法および回収方法

(57)【要約】

【課題】 白金族元素を含有する溶液から高純度のバラジウムを効率よく分離回収し、併せて白金を回収する方法の提供。

【解決手段】 白金族元素を含有する貴金属溶液に、濃度40vol%以上のジアルキルスルフィドを含有する抽出液を、単位時間あたり、上記貴金属溶液中のバラジウム量に対して4モル倍以上のジアルキルスルフィド量となる範囲で、かつ数分以内の接触時間で、連続接触させる連続抽出方法、および該抽出液からバラジウムおよび白金を回収する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 白金族元素を含有する貴金属溶液からパラジウムを選択的に抽出する方法であって、濃度40 vol%以上のジアルキルスルフィドを含有する抽出液を、単位時間あたり、上記貴金属溶液中のパラジウム量に対して4モル倍以上のジアルキルスルフィド量となる範囲で、かつ数分以内の接触時間で、上記貴金属溶液に連続接触させることにより、パラジウムを他の白金族元素から選択的に抽出することを特徴とする貴金属の連続抽出方法。

【請求項2】 金および白金族元素を含有する貴金属溶液から予め金を抽出除去した後にパラジウムを選択的に抽出する請求項1に記載の連続抽出方法。

【請求項3】 上記貴金属溶液から請求項1の方法によりパラジウムを抽出回収した後に、該抽出液を酸洗浄して随伴する微量の白金を除去し、さらに該抽出液中のパラジウムを水相に逆抽出し、該逆抽出液から得たパラジウム沈殿を焙焼するか、あるいは液中のパラジウムを還元して、金属パラジウムを回収することを特徴とする貴金属の回収方法。

【請求項4】 上記貴金属溶液から請求項1の方法によりパラジウムを抽出回収した後に、残液からトリプチルブニ酸によってパラジウム以外の白金族元素を抽出し、さらに該白金族元素を水相に逆抽出した後に、該逆抽出液から得た白金族元素を焙焼するか、あるいは液中の白金族元素を還元して、白金族元素を回収することを特徴とする貴金属の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、白金族元素を含有する溶液からパラジウム(Pd)を選択的に連続抽出する方法およびこの方法を用いた白金族元素の連続的な分離回収方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 白金族元素は化学的性質が互いに類似しており、一般的の貴金属原料にはこれらの複数の元素が共存している。例えば、銅やニッケルの精練工程で生じるアノードスライムを脱銀および脱金した後、ヒドラジン等を用いて還元して得られるスライムにはかなりの白金族元素が含まれている。

【0003】 従来、このような白金族元素を含有するスライム等から白金族元素、特に白金やパラジウムを選択的に分離回収する方法としては、塩化物錯塩の水溶性を利用した方法が知られている。この方法では、はじめに上記白金族元素含有スライムを王水で溶解して白金およびパラジウムを液中に浸出させることにより残渣中のルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、オスミウム(Os)およびイリジウム(Ir)と分離する。次いで、浸出液を脱硝乾固し、塩酸溶解した後に塩化アンモニウムを添加して白金を塩化白金(IV)酸アンモニウムとして析出させる。残液

中のパラジウムは硝酸酸化などを経て塩化パラジウム(IV)酸アンモニウムとして回収される。しかし、上記処理方法では白金およびパラジウムと共にオスミウムやルテニウムも溶解し、これらがパラジウムに混入して回収される問題がある。

【0004】 以上のような王水処理方法に代えて、白金およびパラジウムを選択的に分離回収する方法として、ジアルキルスルフィド(DAS)やトリプチルブニ酸(TBP)を用いた方法が知られており(特開昭63-14824号など)、DASによってパラジウムを抽出し、TBPによって白金を抽出回収している。ところが、DAS中にはオスミウムやルテニウムも抽出され得るため、これらの混入を避けることができない。そこで、王水溶解後に先ずオスミウムとルテニウムを四酸化物に酸化した後、溶液を加熱してこの四酸化物を揮発除去し、かかる後に、白金やパラジウムを溶媒抽出する方法が提案されている(特公平1-30896号)。しかし、この方法では、比較的多量の酸化剤を必要とし、また、Pdを完全に抽出するために長時間反応させた場合に、不純物の抽出を防ぐために比較的低濃度のDASを用い、約3時間に及ぶ長時間のバッチ処理によって行われている。このため連続的な分離回収処理ができない問題があった。

【0005】

【発明の解決課題】 本発明は、従来の処理方法における上記問題を解決したものであって、白金族元素を含む貴金属溶液から白金およびパラジウムを効率よく選択抽出し、分離回収する方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題解決の手段】 すなわち、本発明は(1)白金族元素を含有する貴金属溶液からパラジウムを選択的に連続抽出する方法であって、濃度40 vol%以上のジアルキルスルフィドを含有する抽出液を、単位時間あたり、上記貴金属溶液中のパラジウム量に対して4モル倍以上のジアルキルスルフィド量となる範囲で、かつ数分以内の接触時間で、上記貴金属溶液に連続接触させることにより、パラジウムを他の白金族元素から選択的に抽出することを特徴とする貴金属の連続抽出方法である。

【0007】 上記抽出方法は、(2)金および白金族元素を含有する貴金属溶液から予め金を抽出除去した後にパラジウムを選択的に抽出する上記(1)に記載の連続抽出方法を含む。

【0008】 また本発明は、(3)上記貴金属溶液から上記(1)の方法によりパラジウムを抽出回収した後に、該抽出液を酸洗浄して随伴する微量の白金を除去し、さらに該抽出液中のパラジウムを水相に逆抽出し、該逆抽出液から得たパラジウム沈殿を焙焼するか、あるいは液中のパラジウムを還元して、金属パラジウムを回収することを特徴とする貴金属の回収方法である。

【0009】 さらに本発明は、(4)上記貴金属溶液から上記(1)の方法によりパラジウムを抽出回収した後

に、残液からトリプチル磷酸によってパラジウム以外の白金族元素を抽出し、さらに該白金族元素を水相に逆抽出した後に、該逆抽出液から得た白金族元素を焙焼するか、あるいは液中の白金族元素を還元して、白金族元素を回収することを特徴とする貴金属の回収方法である。

【0010】

【具体的な説明】

(1) パラジウムの抽出

本発明の抽出方法は、白金族元素を含有する貴金属溶液からパラジウムを連続的に選択抽出するために、従来より大幅に濃度の高いジアルキルスルフィド抽出液を用い、これを短時間に貴金属溶液に連続的に接触させる方法である。抽出液中のジアルキルスルフィド濃度の増加に対してオスミウムやルテニウムの抽出率の変化は極く僅少であるが、ハラジウムの抽出率はジアルキルスルフィド濃度が一定濃度に達すると急激に高くなる。従って、ジアルキルスルフィド濃度をこの範囲に調整し、抽出液を貴金属溶液に短時間の間に接触させることにより、オスミウムやルテニウムの溶解を抑制してパラジウムを選択的に抽出することができる。

【0011】具体的には、濃度4.0 vol%以上のジアルキルスルフィドを含有する抽出液を上記貴金属溶液中のパラジウム量に対して、単位時間あたり、4モル倍以上のジアルキルスルフィド量となる範囲で、かつ数分以内の接触時間で、上記貴金属溶液に連続接触させる。即ち、ジアルキルスルフィド抽出液を次の条件で貴金属溶液に通液する。

$$(V_0 \times C_{AS}) / (V_A \times C_{Pd}) \geq 4$$

式中、 V_0 、 V_A はそれぞれ単位時間当たりに投入される抽出液(有機相)ないし水溶液の体積、 C_{AS} 、 C_{Pd} はそれぞれ抽出液中のジアルキルスルフィドないし水溶液中のハラジウムの体積モル濃度である。

【0012】本発明の処理対象である白金族元素を含有する貴金属溶液は、例えば、前述したように、銅やニッケルの精練工程で生じるアノードスライムを脱銀および脱金した後、ヒドラジン等を用いて還元して得られるスライムを塩酸存在下で塩素ガスを導入し、あるいは過酸化水素を導入して溶解したものなどである。これらの溶液にはパラジウムと共に白金およびその他の白金族元素が含まれており、その含有量は一例として、 $Pd : 1 \sim 2\%$ 、 $Pt : 0.2 \sim 0.5\%$ 、 $Os : 0.01 \sim 0.05\%$ 、 $Ru : 0.01 \sim 0.05\%$ 程度である。

【0013】上記貴金属溶液が金を含有する場合には、該基金属含有溶液に硫酸等を加えて金を還元して析出させるか、ジブチルカルビトール等のジアルキルカルビトールで溶媒抽出するなどの方法により予め回収除去する。

【0014】パラジウムの抽出液としてはジアルキルスルフィド(DAS)液を用いる。ジアルキルスルフィドは $R_1 - S - R_2$ で表わされるチオエーテルであり、式中、

R_1 および R_2 は同一または異別のアルキル基を表わす。具体的な化合物の例としては、ジヘキシルスルフィド、ジオクチルスルフィド、あるいはメチルデシルスルフィド、 t -ブチルデシルスルフィド等が挙げられる。

【0015】ジアルキルスルフィドは、キシレン、ベンゼン、エーテルやアルコール類あるいはケロシン等によって希釈し、4.0 vol%以上の濃度、好ましくは9.0 vol%以上の濃度で用いる。このような高濃度で、かつ短時間の接触時間で抽出処理することにより、パラジウム以外の白金族元素の抽出を抑制しつつ、パラジウムを選択的に90%以上の高い効率で抽出することができる。

【0016】抽出処理工程において、貴金属溶液に対する抽出液の通液量は、既に述べたように、単位時間あたり、貴金属溶液中のパラジウム量に対して4モル倍以上のジアルキルスルフィド量となる範囲である。4モル倍未満では十分な抽出効果が達成できない。なお、10モル倍を超えると効果が飽和する。従って、好ましい通液量は4モル倍～10モル倍の範囲である。

【0017】上記抽出液は数分以内の接触時間で貴金属溶液に連続接触させる。具体的には1～5分の接触時間が好ましい。このような短時間の接触により、抽出速度の遅いオスミウムやルテニウム等の抽出が抑制され、パラジウムが選択的に抽出される。このような短時間の連続接触を行うには、貴金属溶液と抽出液を所定の速度で向流接触させれば良い。

【0018】(II) パラジウムの回収

上記パラジウム抽出液には微量の白金が溶存する場合があるので、この抽出液を塩酸で洗浄し、随伴する白金を溶解除去する。なお、この白金を含む洗浄液は白金の回収工程に回送して白金を回収することができる。一方、塩酸で洗浄した上記パラジウム抽出液にアンモニアを通じて液中のパラジウムを水相に逆抽出し、更に、この逆抽出液に塩酸を添加して塩化パラジウム酸アンモニウムの沈殿を生成させ、該沈殿を回収して大気下で焙焼することにより、スポンジ状の金属パラジウムを得ることができる。或いは、このような沈殿焙焼法に代えて、パラジウムの逆抽出液にヒドラジン等の還元剤を添加し、液中のパラジウムを直接に還元しても良い。この還元により金属パラジウムが沈殿する。

【0019】(III) 白金の回収

以上のパラジウム回収工程とは別に、パラジウム抽出液の残液にトリプチル phosphateを添加して、残液に溶存するパラジウム以外の白金族元素を抽出し、更に該抽出液に水または希薄塩酸を通じて液中の白金族元素を水相に逆抽出し、この逆抽出液に塩化アンモニウムを添加して塩化白金酸アンモニウムの沈殿を生成させ、該沈殿を回収して大気下で焙焼することにより、金属状態の白金スポンジを得ることができる。或いは、このような沈殿焙焼法に代えて、白金族元素の逆抽出液にヒドラジン等の還元剤を添加し、液中の白金等を直接に還元しても良い。こ

の還元により金属状態の白金が沈殿する。

【0020】以上の処理方法により、白金族元素を含有する貴金属溶液からパラジウムを連続的に短時間で分離回収することができ、さらに、引き続き効率良く白金族元素を回収することができる。

【0021】

【発明の実施形態】以下、本発明の試験例および実施例を比較例と共に示す。なお、これらは例示であり本発明の範囲を限定するものではない。また各例の%は体積%である。

【0022】試験例

Pd:1.2 g/l, Os:0.1 g/l, およびRu:0.3 g/lを含有する塩酸酸性溶液(水相)にケロシンで希釈した各種濃度のジヘキシルスルフィド溶液(有機相)を、水相:有機相=1:1の液量比で2分間接触させた後、有機相中のPd, OsおよびRuの抽出率を調べた。結果を図1に示す。この図から明らかなように、Pdに対するジヘキシルスルフィドによる抽出率は、DAS濃度に対してS字型の曲線を示す関数になっており、DAS濃度が20%以下ではPd抽出率はおよそ30%程度であるのに対し、20%を超える範囲から抽出率が急激に上昇し、40%以上の濃度では90%を超え、70%以上の濃度ではほぼ100%の抽出率を達成する。一方、Pdと同族のOs及びRuに対するDAS抽出率は、DAS濃度に対してPdのような急激な変化は見られず、比較的に極微量に増加する傾向である。

【0023】また、参考試料として、Cu:8 g/lを含む硫酸酸性溶液(水相)にケロシンで希釈した各種濃度の2-ヒドロキシ-5-ノニルアセトフェノンオキシム抽出液(ベンケル社製、商品名:LIX-84I)を、水相:有機相=1:1の液量比で2分間接触させた後、抽出液(有機相)中へCuの抽出率を調べた。結果を図1に示す。同図に示すように、Cuの抽出率は抽出液の濃度が1~2%の範囲から急激に上昇して80%を超え、20%濃度でほぼ飽和に達する。このように一般的の抽出液においても、Pdの場合のような抽出率の濃度依存性は見られない。

【0024】実施例1

白金族元素を含有する貴金属スライム100 gと5 M塩酸1000 mlを添加してスラリー状とした後、31%過酸化水素60 mlを少量ずつ添加して白金族元素を浸出させた。浸出液中の貴金属含有量は、Pd:2.0 g/l, Pt:5 g/l, Au:0.8 g/l, Os:0.5 g/l, Ru:0.4 g/lであった。この浸出液50 mlをジブチルカルビトルと接触させてAuを析出除去した後に、ジヘキシルスルフィド(大八化学社製、商品名:SFI-6)70%-ケロシン30%からなる抽出液に、貴金属浸出液(水相):抽出液(有機相)=1:1の液量比で2分間接触させ、Pdを抽出した。

【0025】このパラジウム抽出液を分析した結果、OsとRuの含有量はいずれも検出限度以下であった。こ

の抽出液には微量のPtが検出されたが、希塩酸で洗浄することにより検出限度以下まで除去された。引き続き、この抽出液にアンモニア水を通じて水相にPdを逆抽出し、この逆抽出液に塩化アンモニウムを加えて塩化パラジウム(IV)酸アンモニウムを析出させた。この沈殿を回収後、大気下で、900°Cに焙焼することによりスピンドル状の金属Pd 0.97 g(回収率97%)を回収した。回収したPdの純度は99.999%であった。

【0026】Pdを回収した残液を100%濃度のTB-P溶液に接触させてPtを抽出し、さらに該Pt抽出液にアンモニア水を通じてPtを逆抽出し、これに塩化アンモニウムを加えて塩化白金(IV)酸アンモニウムを析出させた。この沈殿を回収後、大気下で、900°Cに焙焼することによりスピンドル状のPt 0.24 g(回収率:95%)を回収した。

【0027】実施例2

白金族元素を含有する貴金属スライム35 gと5 M塩酸1000 mlを添加してスラリー状とした後、31%過酸化水素20 mlを少量ずつ添加して白金族元素を浸出させた。浸出液中の貴金属含有量は、Pd:8.3 g/l, Pt:1.7 g/l, Au:190 ppm, Os:170 ppm, Ru:130 ppmであった。この浸出液50 mlをジブチルカルビトルと接触させてAuを析出除去した後に、ジヘキシルスルフィド(大八化学社製、商品名:SFI-6)40%-ケロシン60%からなる抽出液に、貴金属浸出液(水相):抽出液(有機相)=1:1の液量比で10分間接触させ、Pdを抽出した。

【0028】このパラジウム抽出液を分析した結果、OsとRuの含有量はいずれも検出限度以下であった。この抽出液には微量のPtが検出されたが、希塩酸で洗浄することにより検出限度以下まで除去された。引き続き、この抽出液にアンモニア水を通じて水相にPdを逆抽出し、この逆抽出液に塩化アンモニウムを加えて塩化パラジウム(IV)酸アンモニウムを析出させた。この沈殿を回収後、大気下で、900°Cに焙焼することによりスピンドル状の金属Pd 0.4 g(回収率96.4%)を回収した。回収したPdの純度は99.999%であった。

【0029】比較例1

実施例1と同様の浸出液50 mlについて、実施例1と同様にして金を析出除去した後に、ジヘキシルスルフィド(大八化学社製、商品名:SFI-6)20%-ケロシン80%からなる抽出液に、貴金属浸出液(水相):抽出液(有機相)=1:1の液量比で60分間接触させ、Pdを抽出した。このパラジウム抽出液を分析した結果、Os:200 ppm, Ru:150 ppmが含まれていた。また、この抽出液には微量のPtが検出されたが、希塩酸で洗浄することによりPtは検出限度以下まで除去されたが、OsおよびRuは十分に洗浄除去されなかった。引き続き、実施例1と同様にして、Pd沈殿物を回収し焙焼することによりスピンドル状の金属Pd 0.97 g(回収率97%)を得た。

7

%)を得た。このPdにはOsおよびRuが各々200ppm、150ppm残留していた。

【0030】

【発明の効果】本発明の処理方法によれば、白金族元素が溶存する貴金属溶液から選択的にパラジウムを分離回収することができる。しかも、本処理方法は向流接触などによる連続的な処理方法であり、従来のバッチ式による抽出分離法と異なり、短時間に連続的な抽出処理を行うことができる。さらに、従来の抽出方法では、パラジウムの分離回収に先立ち、同族元素のオスミウムやルテニウムを予め貴金属溶液から除去しなければならず、この分離処理が煩わしく、しかも分離効果が不十分である*

*ため、オスミウムやルテニウムによるパラジウムの汚染が避けられなかった。ところが、本発明の処理法においては、予めオスミウムやルテニウムを除去する必要がなく、従って処理工程が簡略であり、しかもオスミウムやルテニウムの分離除去効果にも優れるので、これらによるパラジウムの汚染がなく、高純度のパラジウムを効率良く回収することができる。さらに、パラジウムの選択的な分離回収と共に白金をも効率良く回収することができる。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】 試験例における抽出液濃度と抽出率の関係を示すグラフ。

【図1】

